

L1 ANSWER 3 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
 AN 1986-315478 [48] WPIDS  
 DNN N1986-235377 DNC C1986-136673  
 TI Silver halide colour photographic material - contg. coupler which can  
 release photographically useful agent by redox reaction, nucleophilic  
 addn. and elimination.  
 DC E24 G06 P83  
 PA (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 CYC 1  
 PI JP--61233741 A 19861018 (198648)\* 33p <--  
 JP--94080458 B2 19941012 (199439) 47p  
 ADT JP--61233741 A 1985JP-0072378 19850405; JP--94080458 B2 1985JP-0072378  
 19850405  
 FDT JP--94080458 B2 Based on JP--61233741  
 PRAI 1985JP-0072378 19850405  
 AN 1986-315478 [48] WPIDS  
 AB JP 61233741 A UPAB: 19930922

The photographic material contains at least one coupler of formula (IA), (IB), (IIA), (IIB), (IIIA) or (IIIB), which can release a photographically useful gp. through a redox reaction, a nucleophilic addn. reaction and an elimination reaction.

In the formulae, A is a coupler residue, and the A-O bond is cleaved by reaction of A with an oxidn. prod. of developing agent. PUG is a photographically useful gp. R1 is H, or a substit. gp. R2 is acylamino, sulphonamide, ureido, sulphamoylamino, or amino gp. Z is atoms necessary to complete a 5- or 6-membered ring, other than benzene ring, by being fused together with the benzene ring. n,m and l each is 1 or 2, provided that sum of n and m in (I) is below 3, and sum of n, m and l in (III) is below 4.

A is e.g. yellow copuler residue of open-chain ketomethylene type, magenta coupler residue of 5-pyrazolone type, pyrazolotriazole type, pyrazoloimidazole type or the like, cyan coupler residue of phenol type or naphthyl type, or colourless coupler residue of indanone type, acetophenone type etc.

ADVANTAGE - Sharpness, granularity, or colour reproducibility can be enhanced. In addn., sensitivity is increased.

0/0

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-233741

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月18日

G 03 C 7/32

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全33頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭60-72378

⑰ 出 願 昭60(1985)4月5日

⑱ 発 明 者 山 田 耕 三 郎 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 市 嶋 靖 司 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 御 林 慶 司 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社

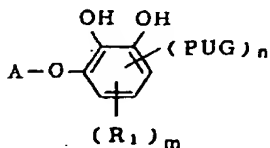
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

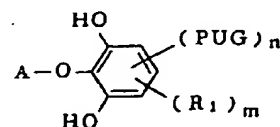
2. 特許請求の範囲

下記一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、(III A)、または(III B)で表わされるカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料

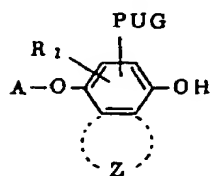
一般式(I A)



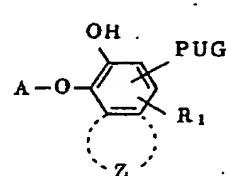
一般式(I B)



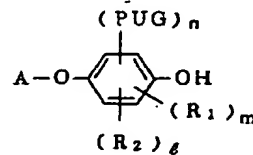
一般式(II A)



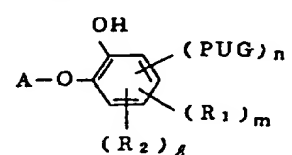
一般式(II B)



一般式(III A)



一般式(III B)



式中、Aは現像主薬酸化物と反応してAと酸梁原子との間の結合が開裂するカプラー残基を表わし、PUGは写真性有用基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または置換基を表わし、R<sub>2</sub>はアシルアミノ基、スルホンアミド基、クレイド基、スルファモイルアミノ基、またはアミノ基を表わし、Zはベンゼン環に縮合して、ベンゼン環以外の5員または6員環を形成するための有機原子団を表わし、nは1または2を表わし、mは1または2を表わし、δは1または2を表わす。但し一般式(I)においてはnとmの合計は3以下であり、一般式(III)においてはn、mおよびδの合計は4以下である。

3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、写真性有用基を現像処理中に利用可能にすることができる新規な化合物を含有するカラー写真感光材料に関するものである。

## (従来の技術)

減色法カラー写真感光材料では、従来より、鮮鋭度の改良、粒状性の改良、色再現性の改良あるいは高感度化などを目的として多くの研究が行なわれてきた。

その一つの技術が写真性有用基を放出するカプラーである。写真性有用基をカプラーのカップリング位より放出するカプラーに加えて最近ではカップリング位よりタイミング基を介して写真性有用基を放出するカプラーが開示されている。例えば米国特許第4,248,962号、同4,409,323号などに記載のカプラーである。一方、別の試みでは、写真性有用基を放出するカプラーをカプラーより放出する例を米国特許第4,438,193号は開示している。

これらの公知カプラーはある程度の性能を有す

るがまだ不充分であり、より一層の改良が望まれていた。

すなわち、最近の高感度感材、たとえばISO/600のカラーネガフィルムではヘロゲン化銀のサイズを大きくして感度を高くしているのに粒状性が目立つのは否めない事実であり改良が望まれていた。また携帯に便利なディスクカメラではフィルムサイズが小さいのでプリント時の拡大倍率が大きく、画像の鮮鋭度をさらに改良する必要があつた。

## (発明の目的)

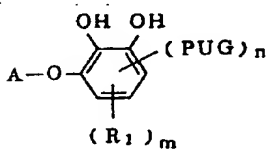
従つて本発明の目的は、鮮鋭度、粒状性もしくは色再現性に優れた、または高感度なカラー写真感光材料を提供することにある。

## (発明の構成)

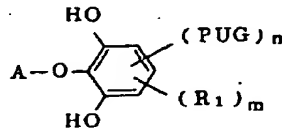
上記の目的は、

下記一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、(III A)、または(III B)で表わされるカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするヘロゲン化銀カラー写真感光材料

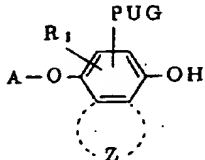
一般式(I A)



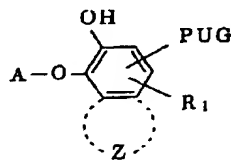
一般式(I B)



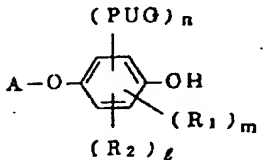
一般式(II A)



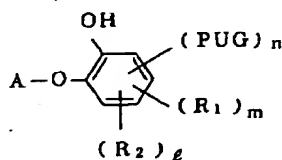
一般式(II B)



一般式(III A)



一般式(III B)



式中、Aは現像主薬酸化物と反応して酸素原子以下の基を開裂するカプラー残基を表わし、PUGは写真性有用基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または

置換基を表わし、R<sub>2</sub>はアシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、またはアミノ基を表わし、Zはベンゼン環に縮合して、ベンゼン環以外の5員または6員環を形成するための有機原子団を表わし、nは1または2を表わし、mは1または2を表わし、lは1または2を表わす。

但し一般式(I A)および(I B)においてはnとmの合計は3以下であり、一般式(III A)および(III B)においてはn、mおよびlの合計は4以下である。

上記一般式においてAは詳しくはイエローカプラー残基(開鎖ケトメチレンカプラーなど)、マゼンタカプラー残基(5-ピラゾロン、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロイミダゾールなど)、シアンカプラー残基(フェノール、ナフトールなど)、無色カプラー残基(インダノン、アセトフェノンなど)が挙げられる。

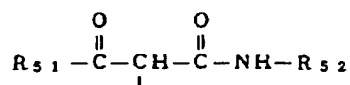
イエローカプラー母核としては例えば米国特許第3,265,506号、同2,875,057

号、同3、408、194号、特開昭48-29432号、同48-66834号、同54-13329号、同50-87650号などに記載のもの、マゼンタカブラー母核としては米国特許第2、600、788号、同3、062、653号、同3、127、269号、同3、419、391号、同3、519、429号、同3、888、680号、特開昭49-111631号、同59-171956号、同59-162348号などに記載のもの、シアンカブラー母核としては米国特許第2、474、293号、同2、801、171号、同3、476、563号、同4009、035号、同4、333、999号、特開昭50-112038号、同50-117422号、同53-32071号、同53-109630号、リサーチデイスクロージャー(RD)13741号、特開昭57-204545号、などに記載のものが挙げられる。さらに実質的に色素を形成しないカブラー母核として米国特許第3、958、993号、同3、961、959号などに記載のものが挙げ

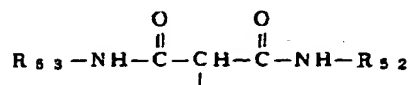
られる。

さらに、本発明が特に効果を発揮するのは、一般式(1)においてAが下記一般式(C<sub>p-1</sub>)、(C<sub>p-2</sub>)、(C<sub>p-3</sub>)、(C<sub>p-4</sub>)、(C<sub>p-5</sub>)、(C<sub>p-6</sub>)、(C<sub>p-7</sub>)、(C<sub>p-8</sub>)、(C<sub>p-9</sub>)、(C<sub>p-10</sub>)または(C<sub>p-11</sub>)で表わされるカブラー残基であるときである。これらのカブラーはカンプリング速度が大きく好ましい。

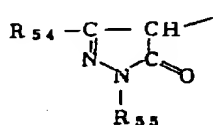
一般式 (Cp - 1)



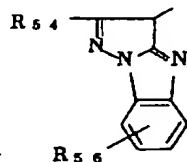
一般式 (C<sub>p</sub> - 2)



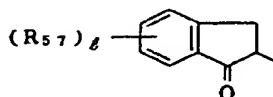
一般式 ( C<sub>p</sub> - 3 )



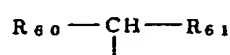
一般式 ( C D - 4 )



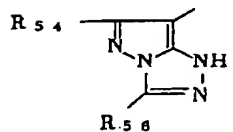
一般式 ( C D - 1 0 )



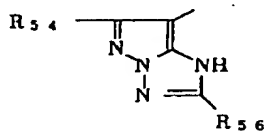
一般式 ( C D - / / )



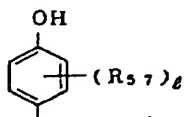
一般式 ( C p - s )



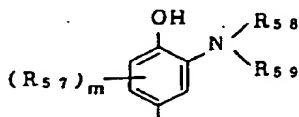
一般式 ( C p - 6 )



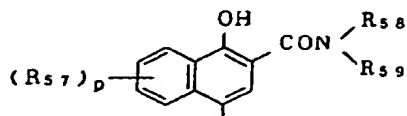
一般式 ( C<sub>p</sub> - 7 )



一般式 ( C p - s )



一般式 ( C p - 9 )



上式においてカブリング位より派生している自由結合手は、カブリング離脱基の結合位置を表わす。上式において、 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{55}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{57}$ 、 $R_{58}$ 、 $R_{59}$ 、 $R_{60}$ 、または $R_{61}$ が耐拡散基を含む場合、それは炭素数の総数が8~32、好ましくは10~22になるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。

次に前記一般式  $(C_p - I) \sim (C_p - I/I)$  の  $R_{51} \sim R_{61}$ 、 $\delta$ 、 $m$  および  $p$  について説明する。

式中、R<sub>51</sub>は脂肪族基、芳香族基、アルコキシ基またはヘテロ環基を、R<sub>52</sub>およびR<sub>53</sub>は各々芳香族基または複素環基を表す。

式中、R<sub>51</sub> で表わされる脂肪族基は好ましく

は炭素数 $1 \sim 22$ で、置換もしくは無置換、鎖状もしくは環状、いずれであつてもよい。アルキル基への好ましい置換基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子等でこれらはそれ自体更に置換基をもつていてもよい。 $R_{51}$ として有用な脂肪族基の具体的な例は、次のようなものである：イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソアミル基、*tert*-アミル基、 $1,1$ -ジメチルプロピル基、 $1,1$ -ジメチルヘキシル基、 $1,1$ -ジエチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、 $\alpha$ -メトキシイソプロピル基、 $\alpha$ -フェノキシイソプロピル基、 $\alpha$ -*tert*-ブチルフェノキシイソプロピル基、 $\alpha$ -アミノイソプロピル基、 $\alpha$ -(ジエチルアミノ)イソプロピル基、 $\alpha$ -(サクシニミド)イソプロピル基、 $\alpha$ -(フタルイミド)イソプロピル基、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンアミド)イソプロピル基などである。

$R_{51}$ 、 $R_{52}$  または  $R_{53}$  が芳香族基（特に

基、チオシアノ基またはハロゲン原子で置換されてよい。

また  $R_{51}$ 、 $R_{52}$  または  $R_{53}$  は、フェニル基が他の環を融合した置換基、例えばナフチル基、キノリル基、イソキノリル基、クロマニル基、クマランニル基、テトラヒドロナフチル基等を変わしてもよい。これらの置換基はそれ自体さらに置換基を有してもよい。

$R_{51}$  がアルコキシ基をあらわす場合、そのアルキル部分は、炭素数 $1$ から $22$ 、好ましくは $1 \sim 22$ の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基もしくは環状アルケニル基を表わし、これらはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基などで置換されていてもよい。

$R_{51}$ 、 $R_{52}$  または  $R_{53}$  が複素環基をあらわす場合、複素環基はそれぞれ、環を形成する炭素原子の一つを介してアルファアシルアセトアミドにおけるアシル基のカルボニル基の炭素原子又はアミド基の窒素原子と結合する。このような複素環としてはチオフェン、フラン、ピラン、ピ

フェニル基)をあらわす場合、芳香族基は置換されていてもよい。フェニル基などの芳香族基は炭素数 $3$ 以下のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族アミド基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルウレイド基、アルキル置換サクシニミド基などで置換されてよく、この場合アルキル基は鎖中にフェニレンなど芳香族基が介在してもよい。フェニル基はまたアリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルバモイル基、アリールアミド基、アリールスルファモイル基、アリールスルホンアミド基、アリールウレイド基などで置換されてもよく、これらの置換基のアリール基の部分はさらに炭素数の合計が $1 \sim 22$ の一つ以上のアルキル基で置換されてもよい。

$R_{51}$ 、 $R_{52}$  または  $R_{53}$  であらわされるフェニル基はさらに、炭素数 $1 \sim 6$ の低級アルキル基で置換されたものも含むアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ

ロール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリタジン、インドリジン、インダゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアジン、チアジアジン、オキサジンなどがその例である。これらはさらに環上に置換基を有してもよい。

一般式(Cp-3)において  $R_{55}$  は、炭素数 $1$ から $22$ 好ましくは $1$ から $22$ の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、ヘキシル、ドデシル基など）、アルケニル基（例えばアリル基など）、環状アルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基など）、アラルキル基（例えばベンジル、 $\beta$ -フェニルエチル基など）、環状アルケニル基（例えばシクロペンタニル、シクロヘキセニル基など）を表わし、これらはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、カル

バモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、チオウレタン基、スルホンアミド基、複素環基、アリアルスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアシルアミノ基、アニリノ基、N-アリアルアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基などで置換されていてもよい。

更にR55は、アリール基(例えばフェニル基、 $\alpha$ -ないしは $\beta$ -ナフチル基など)を表わしてもよい。アリール基は1個以上の置換基を有してもよく、置換基としてたとえばアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホ

ンアミド基、複素環基、アリアルスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアシルアミノ基、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アリアルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基などを有してよい。

更にR55は、複素環基(例えばヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子を含む5員または6員環の複素環、縮合複素環基で、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ナフトオキサゾリル基など)、前記のアリール基について列挙した置換基によつて置換された複素環基、脂肪族または芳香族アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基またはアリールチオカルバモイル基を表わしてもよい。

式中R54は水素原子、炭素数1から32、好ましくは1から22の直鎖ないしは分岐鎖のアル

キル、アルケニル、環状アルキル、アラルキル、環状アルケニル基(これらの基は前記R55について列挙した置換基を有してもよい)、アリール基および複素環基(これらは前記R55について列挙した置換基を有してもよい)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えばベンジルオキシカルボニル基など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ヘプタデシルオキシ基など)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、トリルオキシ基など)、アルキルチオ基(例えばエチルチオ基、ドデシルチオ基など)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、 $\alpha$ -ナフチルチオ基など)、カルボキシ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、3-(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アセタミド)ベンズアミド基など)、ジアシルアミノ基、

N-アルキルアシルアミノ基(例えばN-メチルプロピオンアミド基など)、N-アリアルアシルアミノ基(例えばN-フェニルアセタミド基など)、ウレイド基(例えばウレイド、N-アリアルウレイド、N-アルキルウレイド基など)、ウレタン基、チオウレタン基、アリールアミノ基(例えばフェニルアミノ、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-4-テトラデカンアミドアニリノ基など)、アルキルアミノ基(例えばn-ブチルアミノ基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基など)、シクロアミノ基(例えばピペリジノ基、ピロリジノ基など)、複素環アミノ基(例えば4-ピリジルアミノ基、2-ベンゾオキサゾリルアミノ基など)、アルキルカルボニル基(例えばメチルカルボニル基など)、アリールカルボニル基(例えばフェニルカルボニル基など)、スルホンアミド基(例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基など)、カルバモイル基(例えばエチルカルバモイル基、ジメチルカルバ

モイル基、N-メチルフェニルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルなど)、スルファモイル基(例えばN-アルキルスルファモイル、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基など)、シアノ基、ヒドロキシ基、およびスルホ基のいずれかを表わす。

式中R<sub>56</sub>は、水素原子または炭素数1から32、好ましくは1から22の直鎖ないしは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、もしくは環状アルケニル基を表わし、これらは前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>56</sub>はアリール基もしくは複素環基を表わしてもよく、これらは前記R<sub>55</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>56</sub>は、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル

基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、又はヒドロキシル基を表わしてもよい。

R<sub>57</sub>、R<sub>58</sub> およびR<sub>59</sub> は各々通常の4当量型フェノールもしくはα-ナフトールカブラーにおいて用いられる基を表わし、具体的にはR<sub>57</sub>としては水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族炭化水素残基、N-アリールウレイド基、アシルアミノ基、-O-R<sub>62</sub> または-S-R<sub>62</sub> (但しR<sub>62</sub> は脂肪族炭化水素残基)が挙げられ、同一分子内に2個以上のR<sub>7</sub>が存在する場合には2個以上のR<sub>57</sub>は異なる基であつてもよく、脂肪族炭化水素残基は置換基を有しているものを含む。

またこれらの置換基がアリール基を含む場合、アリール基は前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

R<sub>58</sub> およびR<sub>59</sub>としては脂肪族炭化水素残基、アリール基及びヘテロ環残基から選択される基を挙げることができ、あるいはこれらの一方は水素原子であつてもよく、またこれらの基に置換基を有しているものを含む。またR<sub>58</sub>とR<sub>59</sub>は共同して含窒素ヘテロ環核を形成してもよい。

そして脂肪族炭化水素残基としては飽和のもの、不飽和のもの、直鎖のもの、分岐のもの、環状のもの、いずれでもよい。そして好ましくはアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、イソブチル、ドデシル、オクタデシル、シクロブチル、シクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(例えばアリル、オクテニル等の各基)である。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等があり、またヘテロ環残基としてはピリジニル、キノリル、チエニル、ピペリジル、イミダゾリル等

の各基が代表的である。これら脂肪族炭化水素残基、アリール基およびヘテロ環残基に導入される置換基としてはハロゲン原子、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル、アミノ、置換アミノ、スルホ、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アリールアゾ、アシルアミノ、カルバモイル、エステル、アシル、アシルオキシ、スルホンアミド、スルファモイル、スルホニル、モルホリノ等の各基が挙げられる。

lは1~4の整数、mは1~3の整数、pは1~5の整数を表わす。

R<sub>60</sub>はアリールカルボニル基、炭素数2~32好ましくは2~22のアルカノイル基、アリールカルバモイル基、炭素数2~32好ましくは2~22のアルカンカルバモイル基、炭素数1~32好ましくは1~22のアルコキシカルボニル基もしくは、アリールオキシカルボニル基を表わし、これらは置換基を有してもよく置換基としてはアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルア

ミノ基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルサクシンイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、ニトリル基、アルキル基もしくはアリール基などである。

$R_{61}$  はアリールカルボニル基、炭素数2~32好ましくは2~22のアルカノイル基、アリールカルバモイル基、炭素数2~32好ましくは2~22のアルカンカルバモイル基、炭素数1~32好ましくは1~22のアルコキシカルボニル基もしくはアリールオキシカルボニル基、炭素数1~32好ましくは1~22のアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基、5員もしくは6員のヘテロ環基(ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、イオウ原子より選ばれ例えばトリアゾリル基、イミダゾリル基、フタルイミド基、サクシンイミド基、フリル基、ピリジル基もしくはベンゾトリアゾリル基である)を表わし、これらは前記 $R_{60}$ のところで述べた置換基を有してもよい。

上記のカプラー残基のうち、イエローカプラー

ノ基もしくはアルキル基、そして6位が酸素原子もしくは塩素原子を表わす場合と、一般式(Cp-7)における $R_{57}$ が、5位の酸素原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基で、 $R_{58}$ が酸素原子で、さらに $R_{59}$ がフェニル基、アルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、および環状アルケニル基を表わす場合である。

無呈色カプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-10)において $R_{57}$ がアシルアミノ基、スルホンアミド基またはスルファモイル基を表わす場合、一般式(Cp-11)において $R_{60}$ および $R_{61}$ がアルコキシカルボニル基を表わす場合である。

また、 $R_{51} \sim R_{61}$ のいずれかの部分で、ビス体以上の多量体を形成していてもよく、それらの基のいずれかの部分にエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合体もしくは非発色性モノマーとの共重合体であつてもよい。

本発明のカプラー残基がポリマーを表わすとき、

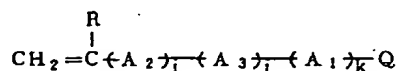
残基としては、一般式(Cp-1)において、 $R_{51}$ が1-ブチル基または置換もしくは無置換のアリール基、 $R_{52}$ が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合、および一般式(Cp-2)において、 $R_{52}$ および $R_{53}$ が置換もしくは無置換のアリール基を表わす場合が好ましい。

マゼンタカプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-3)における $R_{54}$ がアシルアミノ基、クレイド基、およびアリールアミノ基、 $R_{55}$ が、置換アリール基を表わす場合、一般式(Cp-4)における $R_{54}$ が、アシルアミノ基、クレイド基およびアリールアミノ基、 $R_{56}$ が酸素原子を表わす場合、そして、一般式(Cp-5)および(Cp-6)において $R_{54}$ および $R_{56}$ が直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基を表わす場合である。

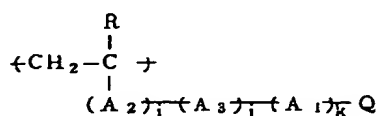
シアンカプラー残基として好ましいのは、一般式(Cp-7)における $R_{57}$ が、2位のアシルアミノ基もしくはクレイド基、5位がアシルアミ

下記一般式(Cp-12)で表わされる単量体カプラーより誘導され、一般式(Cp-13)で表わされる繰り返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第1級アミン現像主薬の酸化体とカップリングする能力をもたない少なくとも1個のエチレン基を含有する非発色性単量体の1種以上との共重合体を意味する。ここで、単量体カプラーは、2種以上が同時に重合されていてもよい。

一般式(Cp-12)



一般式(Cp-13)



式中Rは酸素原子、炭素数1~4個の低級アルキル基、または塩素原子を表わし、 $A_1$ は  
-CONR'-、-NR'CONR'-、  
-NR'COO-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-、



—CO—、—NR'CO—、—SO<sub>2</sub>NR'—、  
—NR'SO<sub>2</sub>—、—OCO—、—OCONR'—、  
—NR'—又は—O—を表わし、A<sub>2</sub>は  
—CONR'—又は—COO—を表わし、R'は  
水素原子、脂肪族基、またはアリアル基を表わし、  
一分子内に2以上のRがある場合は、同じでも異  
なつていてもよい。A<sub>3</sub>は炭素数1〜10個の無  
置換もしくは置換アルキレン基、アラルキレン基  
または無置換もしくは置換アリーレン基を表わし、  
アルキレン基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチル  
メチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリ  
メチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘ  
キサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基  
としては例えばベンジリデン、アリーレン基とし  
ては例えばフェニレン、ナフチレンなど)

Qは、一般式(C<sub>p</sub>—/ )〜(C<sub>p</sub>—/ / )の  
R<sub>1</sub>〜R<sub>11</sub>のいずれかの部分で、一般式(C<sub>p</sub>  
—/ / )または(C<sub>p</sub>—/ / )に結合する基を表  
わす。

—アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸  
類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチ  
レンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アク  
リロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸  
誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用  
する非発色性エチレン様不飽和単量体は、2種以  
上を同時に使用することもある。

一般式(I A)、(I B)、(II A)、(II B)、  
(III A)、および(III B)においてR<sub>1</sub>が置換基  
を表わすとき、好ましくは、脂肪族基(例えばメ  
チル、エーオクチルなど)、芳香族基(例えばフェ  
ニル基、p-クロロフェニル基など)、ハロゲ  
ン原子(例えばフッ素原子、クロロ原子など)、  
アルコキシ基(例えばメトキシ基、ベンジルオキ  
シ基)、アルキルチオ基(例えばエチルチオ基、  
ブチルチオ基)、アリアルオキシ基(例えばフェ  
ニルチオ基)、アリアルチオ基(例えばフェニル  
チオ基)、カルバモイル基(例えばN-エチルカル  
バモイル基)、アルコキシカルボニル基(例  
えばメトキシカルボニル基)、アリアルオキシカル

i、j、およびkは、0または1を表わす。

ここでA<sub>3</sub>で表わされるアルキレン基、アラル  
キレン基またはアリーレン基の置換基としてはア  
リアル基(例えばフェニル基)、ニトロ基、水酸  
基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば  
メトキシ基)、アリアルオキシ基(例えばフェノ  
キシ基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、  
アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基)、ス  
ルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基)、  
スルフアモイル基(例えばメチルスルフアモイル  
基)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素  
など)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えば  
メチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル  
基(例えばメトキシカルボニル基など)、スルホ  
ニル基(例えばメチルスルホニル基)が挙げられ  
る。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異  
つてもよい。

次に、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物と  
カップリングしない非発色性エチレン様単量体と  
しては、アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α

ボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、ス  
ルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基、メタ  
ンスルホニル基)、スルフアモイル基(例えばN  
-エチルスルフアモイル基)、アシルアミノ基  
(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基)、ス  
ルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、  
ベンゼンスルホンアミド基)、アシル基(例えば  
アセチル基、ベンゾイル基)、ニトロ基、アシ  
ルオキシ基(例えばアセトキシ基)、ウレイド基  
(例えばγ-フェニルウレイド基、γ-エチルウ  
レイド基)イミド基(例えばスクシンイミド基)、  
ニトロ基、シアノ基、複素環基(複素原子として  
窒素原子、酸素原子またはイオウ原子より選ばれ  
る4員ないし6員の複素環、例えばγ-フリル基、  
γ-ピリジル基、ノ-イミダゾリル基、ノ-モル  
ホリノ基)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、  
アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシ  
カルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミ  
ノ基)、スルホ基、アミノ基、アニリノ基(例  
えばp-メトキシアニリノ基)、脂肪族アミノ基

(例えばジエチルアミノ基)、スルフィニル基(例えばエチルスルフィニル基)、スルファモイルアミノ基(例えばエチルスルファモイルアミノ基)、チオアシル基(例えばフェニルチオカルボニル基)、チオウレイド基(例えばγ-フェニルチオウレイド基)または複素環アミノ基(例えばイミダゾリルアミノ基)より選ばれる。R<sub>1</sub>の部分構造に脂肪族基の部分があるとき、炭素数は1~22、好ましくは1~10であり、鎖状または環状、直鎖または分岐、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基である。R<sub>1</sub>の部分構造に芳香族基を含むとき炭素数は6~10であり、好ましくは置換または無置換のフェニル基である。

一般式(ⅢA)または(ⅢB)においてR<sub>2</sub>はアシルアミノ基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、ブタンアミド基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基)、ウレイド基(例えばγ-エチルウレイド基、γ-フェニルウレイド基)、スルファモイルアミノ基

インデン類から選ばれる。これらの縮合環はベンゼン環の部分に一般式(Ⅱ)で表わされる置換基(A-O、R<sub>1</sub>、OHおよびPUG)を有する。さらにベンゼン環以外の環に前記R<sub>1</sub>について列挙した置換基より選ばれる基を有してもよい。

一般式(I A)、(I B)、(Ⅱ A)、(Ⅱ B)、(Ⅲ A)、および(Ⅲ B)においてPUGで表わされる基は詳しくは現像抑制剤、現像促進剤、カブラセ剤、色素、競争化合物(現像主薬酸化体の捕獲剤)、現像薬、カブラー等が挙げられる。写真性有用基の好ましい例は米国特許第4,248,962号に記載のある写真性有用基(該特許中PUGで表わされる基)より選択される。これらの中で特に好ましい写真性有用基は5位が芳香族基または脂肪族基で置換されたテトラゾリルチオ基もしくはベンゾトリアゾリル基などの現像抑制剤である。

上記現像抑制剤は置換可能な結合位置で前記R<sub>1</sub>について列挙した置換基を有する場合も含まれる。

一般式(I A)、(I B)、(Ⅱ A)、(Ⅱ B)、

(例えばγ-エチルスルファモイルアミノ基、γ-フェニルスルファモイルアミノ基)、またはアミノ基(例えば無置換アミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジノ基、モルホリノ基、アニリノ基)より選択される。R<sub>2</sub>の部分構造に脂肪族基の部分があるとき炭素数は1~22、好ましくは1~10であり、鎖状または環状、直鎖または分岐、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基である。R<sub>2</sub>の部分構造に芳香族基を含むとき炭素数は6~10であり、好ましくは置換または無置換のフェニル基である。

一般式(Ⅱ A)または(Ⅱ B)においてZとベンゼン環が縮合して形成するベンゼン縮合環は好ましくはベンゾノルボルネン類、クロマン類、インドール類、ベンゾチオフェン類、インダゾール類、キノリン類、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン類、ベンゾイミダゾール類、ベンゾフラン類、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン類、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン類、インダン類または

(Ⅲ A)、および(Ⅲ B)で表わされるカブラーは現像主薬酸化体とカップリング反応して酸素原子以下の基を開裂する。このときカブラーより離脱した化合物は還元性があり現像主薬酸化体もしくは現像時に存在する酸化生成物を還元し、それ自身は酸化される。生成した酸化体はキノン類(もしくは類似)の構造を有しそれは現像液に存在するヒドロキシルイオン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸イオンなどの求核試薬により求核攻撃を受ける。続けてPUGが離脱する。このような酸化還元反応、求核付加反応および脱離反応は例えば米国特許第3,930,863号に記載の化合物(DIR-ヒドロキノン類)が現像抑制剤を放出する反応と類似のものである。

本発明の化合物では現像主薬酸化体との反応により離脱した化合物がさらに酸化され求核付加-脱離反応を経て写真性有用基を開裂する。このような一連の反応が相まつて本発明の効果を特徴づける。

本発明の化合物は従来知られているタイミング

基を有するカプラーとは全く異なる機構で反応を起し、それ故異なる機能を有するものであることは上記の説明より明らかである。さらに本発明の化合物は空気酸化に対して、および加水分解に対して安定であることも明らかである。なぜなら離脱基はAより離脱してはじめて酸化される構造をとるものであり、酸化されてはじめて求電子性反応サイドが発生しヒドロキシイオンなど求核剤の攻撃を受けるものであるからである。

本発明の化合物では、AおよびPUGの選択できる範囲が広くその選択に応じて種々の感材（例えばカラーネガフィルム、カラー反転フィルム、カラーポジフィルム）において種々の公知の方法により用いることができる。一般的には主カプラーに混合してDIRカプラー、カラードカプラー、競争カプラーもしくは現像促進カプラーなどとして用いることができるし、主カプラーとして用いられる場合もある。用いる層は高感度層もしくは低感度層など任意の層を目的に応じて選択することができる。このように本発明は種々の目的で種

々の感材において種々の使用方法により用いることができる一群の化合物を包含する。それはカンプリング成分Aの任意の選択により現像主薬酸化体との反応生成物の性質を選択できること（たとえば生成色素の選択、無呈色生成物の選択、 $R_1$ 、 $R_2$ およびZの任意の選択によりAより離脱する基の放出速度の調節もしくはPUGの作用範囲の調節が容易にできること、PUGの任意の選択により写真作用の種類を目的に応じて選択できること）のような特徴を本化合物は有しているからである。

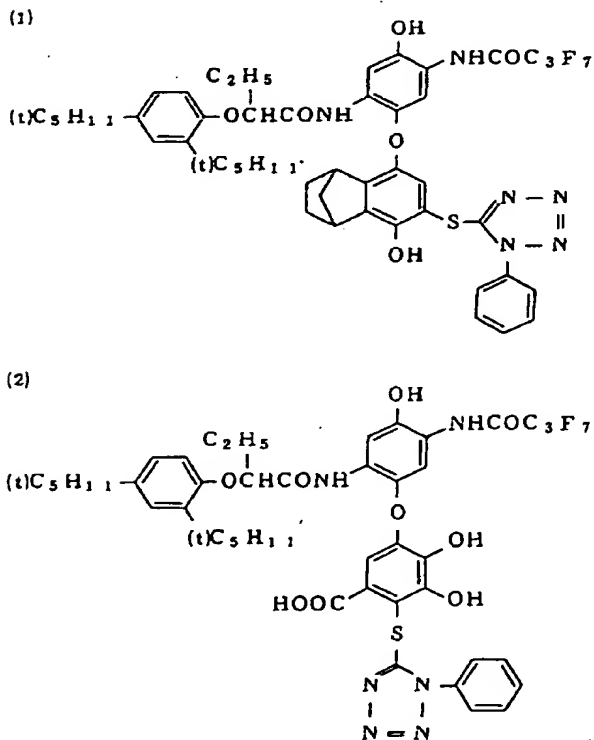
特開昭57-138636号にはED化合物（還元剤）を放出するカプラーの例が公開されている。この化合物は単に現像主薬酸化体を還元するという役目だけを目的としたもので本発明とは全く異なるものである。本発明は写真性有用基を放出するところに意味がありその放出を現像主薬酸化体の濃度に依存して制御し、また同時に拡散範囲を調節できるという優れた機能を有するものである。

本発明の化合物を添加する層は感光性ハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層である。

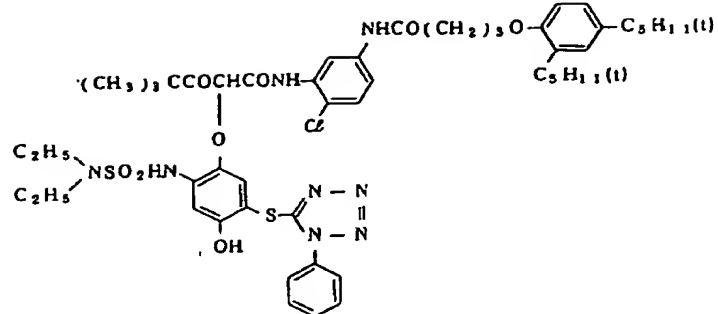
本発明の化合物の添加量は化合物の構造や用途により異なるが好ましくはその化合物を含有する層または隣接層の銀ノモルあたり $1 \times 10^{-6}$ からノモル、特に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ から $5 \times 10^{-1}$ ノモルである。

本発明の化合物はある層において単独に用いてもよいし、公知のカプラーと併用してもよい。他の色画像形成カプラーと併用する場合、本発明化合物と他の色画像形成カプラーとの比率（本発明のカプラー／他の色画像形成カプラー）は、 $0.1/99.9 \sim 90/10$ 、好ましくは $5/95 \sim 50/50$ である。

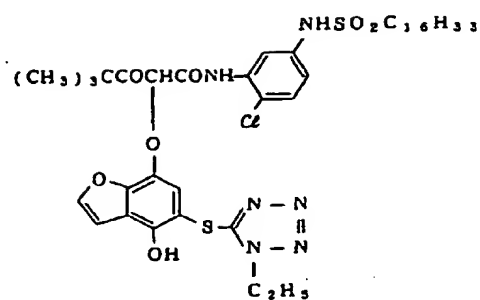
以下に、本発明の化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。



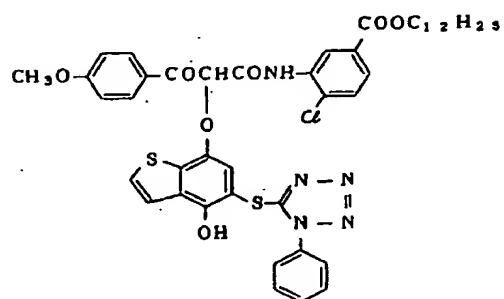
(3)



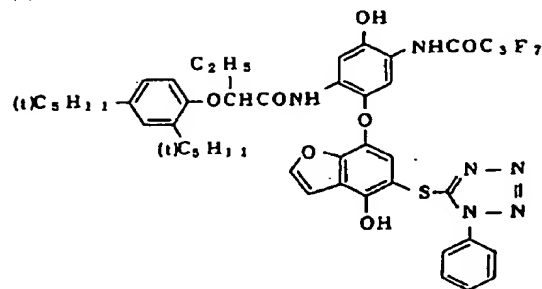
(5)



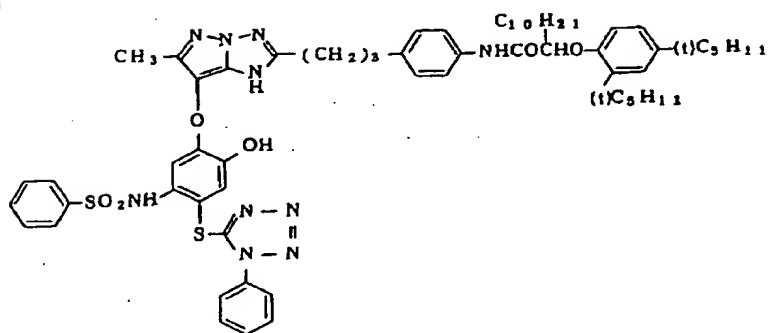
(4)



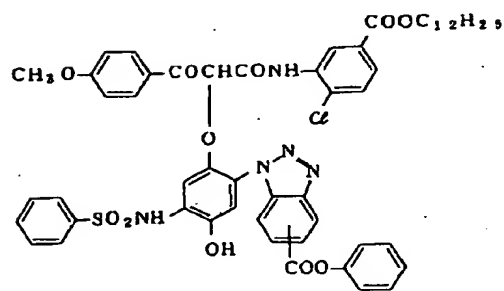
(6)



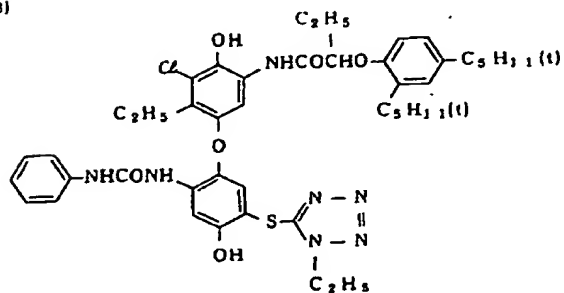
(7)



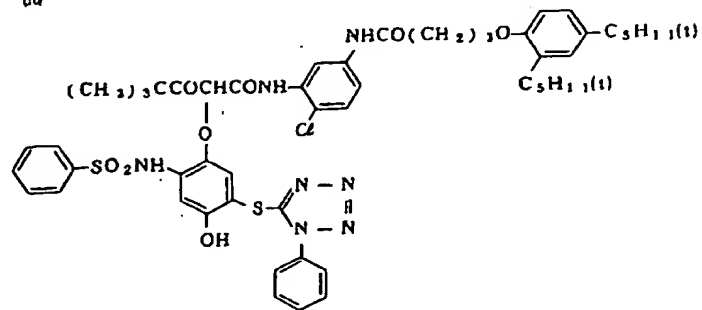
(9)



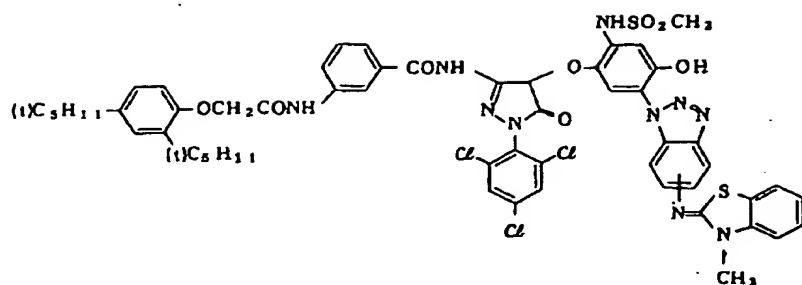
(8)



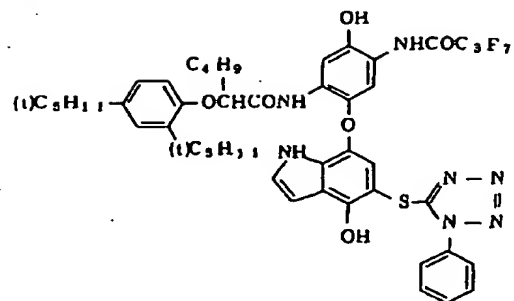
00



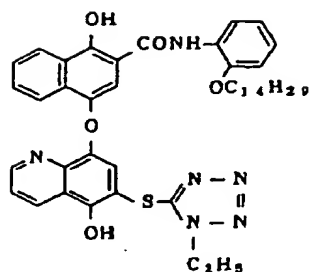
01)



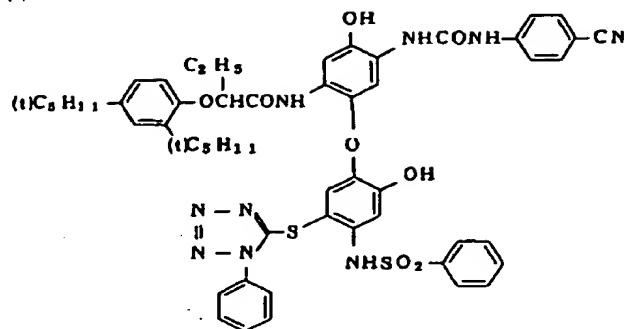
03



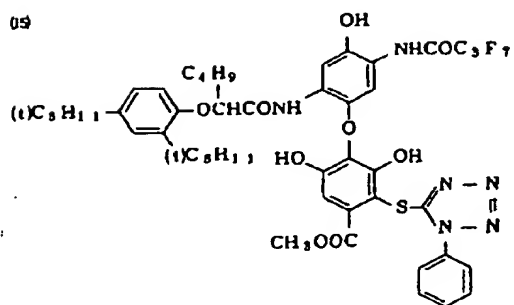
02



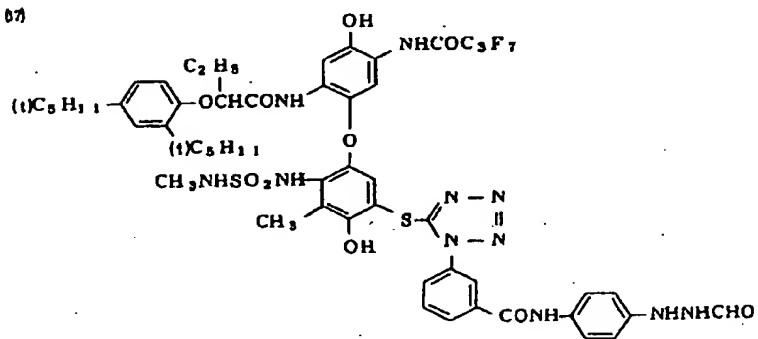
04



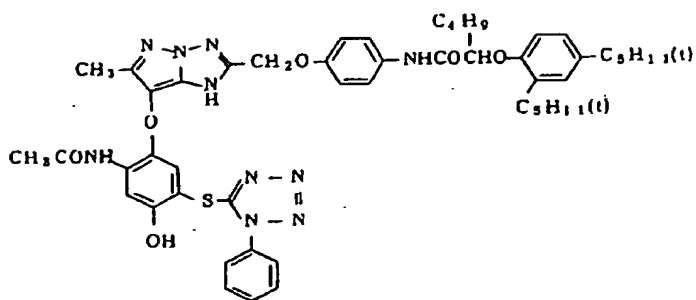
05



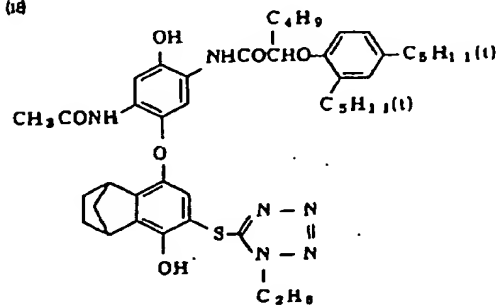
07



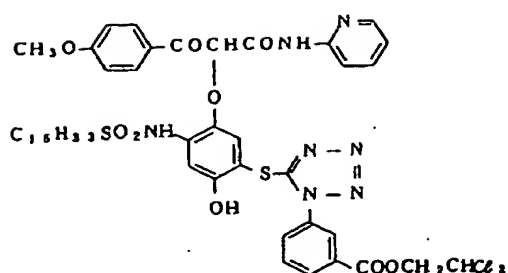
06



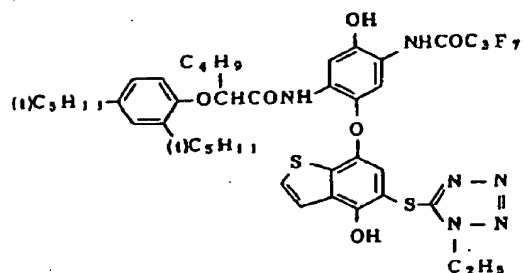
08



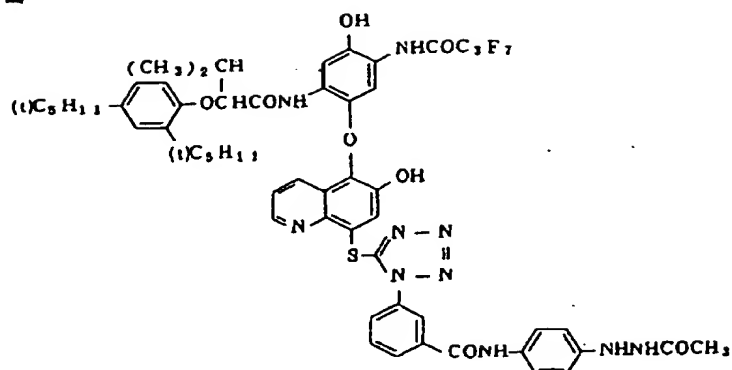
(21)



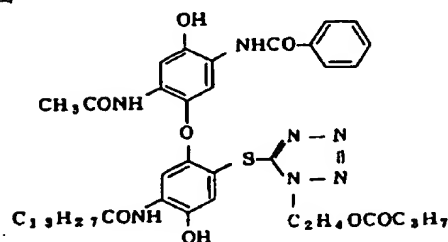
(22)



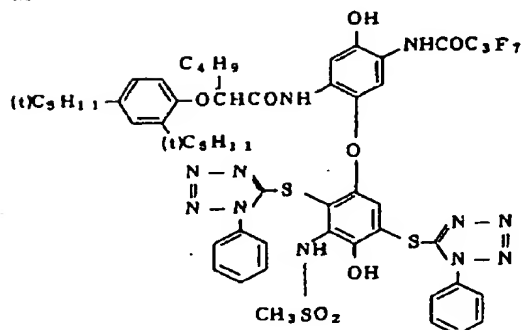
(23)



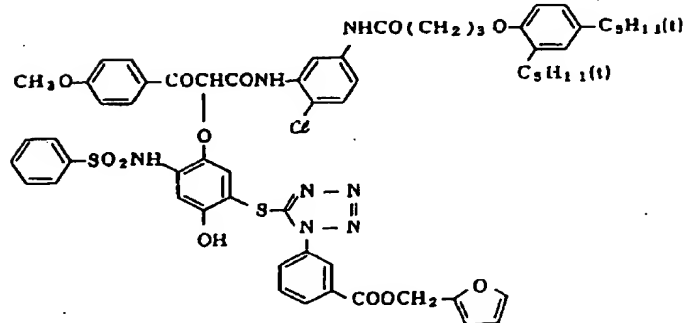
(24)



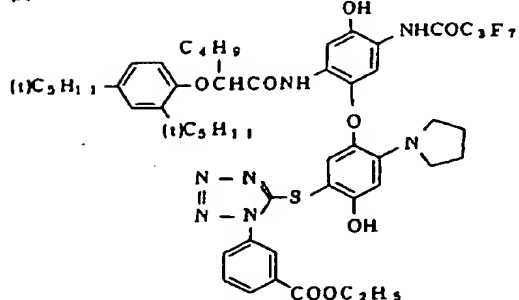
(25)



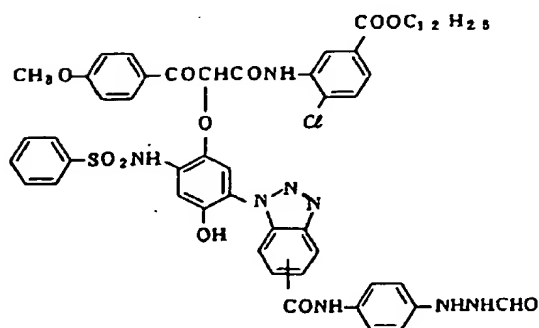
(26)

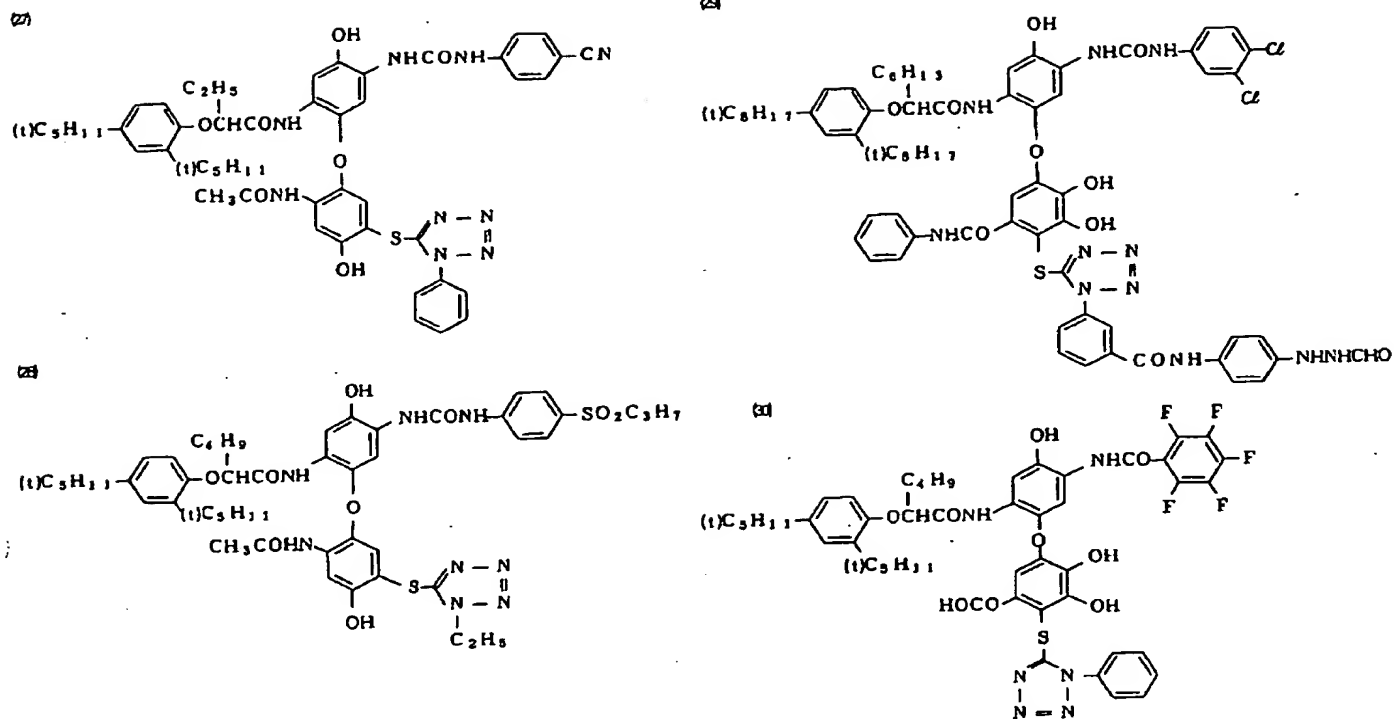


(27)



(28)



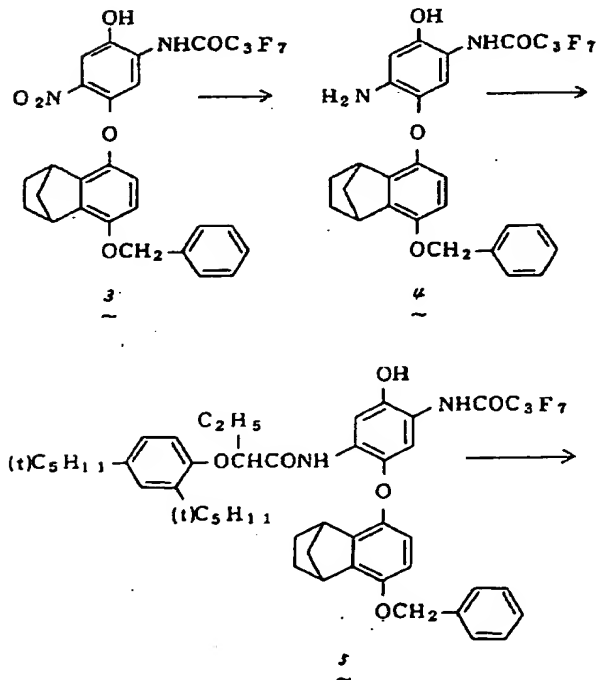
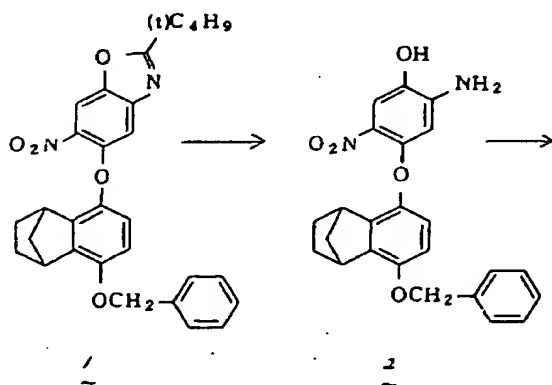


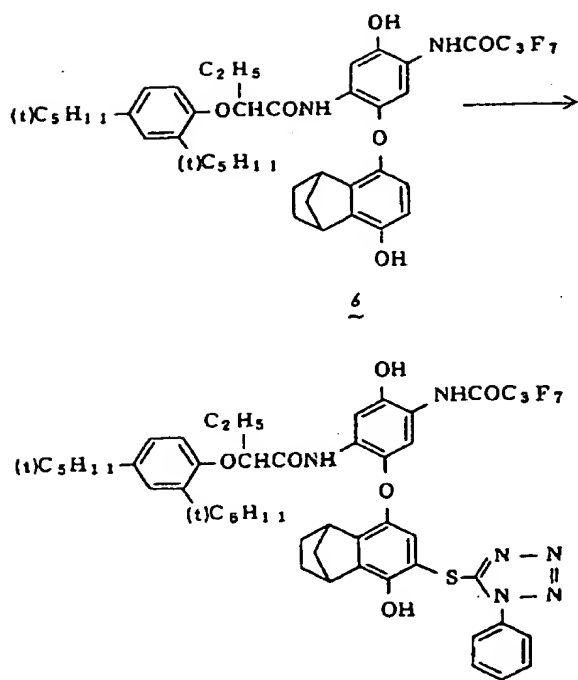
## (合成例)

以下に代表的な本発明化合物の具体的な合成法を示す。他のカブラーも以下に類似の合成法により合成できる。

## 合成例 1 例示化合物(1)の合成

下記の合成ルートにより合成した。





例示化合物(1)

段階③：中間化合物4の合成

前記で得た化合物3の44.1g、還元鉄32g、塩化アンモニウム3g、酸3mlをイソプロパノール150mlと水50mlの混合溶媒に加え3時間加熱還流した。熱いうちにろ過しロ液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶をろ別することにより38gの化合物4を得た。

段階④：中間化合物5の合成

化合物4の38gをアセトニトリル300mlに加え加熱還流下2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタノイルクロリドの23.1gを滴下した。3時間還流下反応させた後室温にまで冷却し酢酸エチル500mlを加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとアセトニトリルより再結晶し5の43.8gを得た。

段階⑤：中間化合物6の合成

前記で得た化合物5の43.8gをジクロロメタン300mlに加え0℃に冷却した。これにボ

段階①：中間化合物2の合成

(特開昭59- 号に記載の方法により合成した)の34.8gをエタノール300mlと水100mlの混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの23.7gを加え6時間加熱還流した。室温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エチル500mlを加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去した。残渣(30.1g)を全量次工程に用いた。

段階②：中間化合物3の合成

段階①で得た化合物2の30.1gを酢酸エチル250mlに溶解した。室温で無水ヘプタフルオロブタン酸の35.4gを滴下した。40分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去し残渣にクロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去しロ液を濃縮することにより化合物3の44.1gを得た。これを全量次工程に用いた。

ロントリブロマイド24.7gを滴下した。2時間0℃で反応させた後、5℃にまで徐々に温たためた。5℃で1時間反応させた後飽和の炭酸水素ナトリウム水溶液を滴下し中和した。分液ロートに移し油層をとり水洗浄した。さらに希塩酸で洗浄後中性になるまで水洗浄した。油層を分離し濃縮することにより化合物6の3.6gを得た。

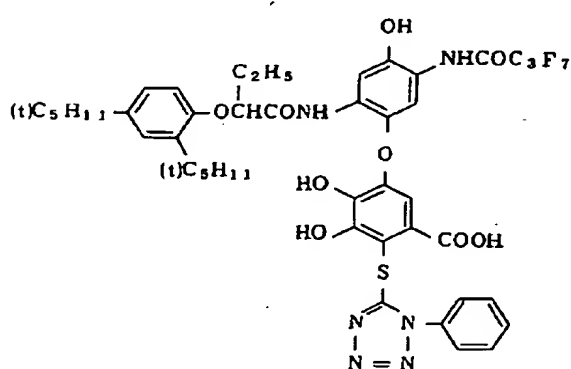
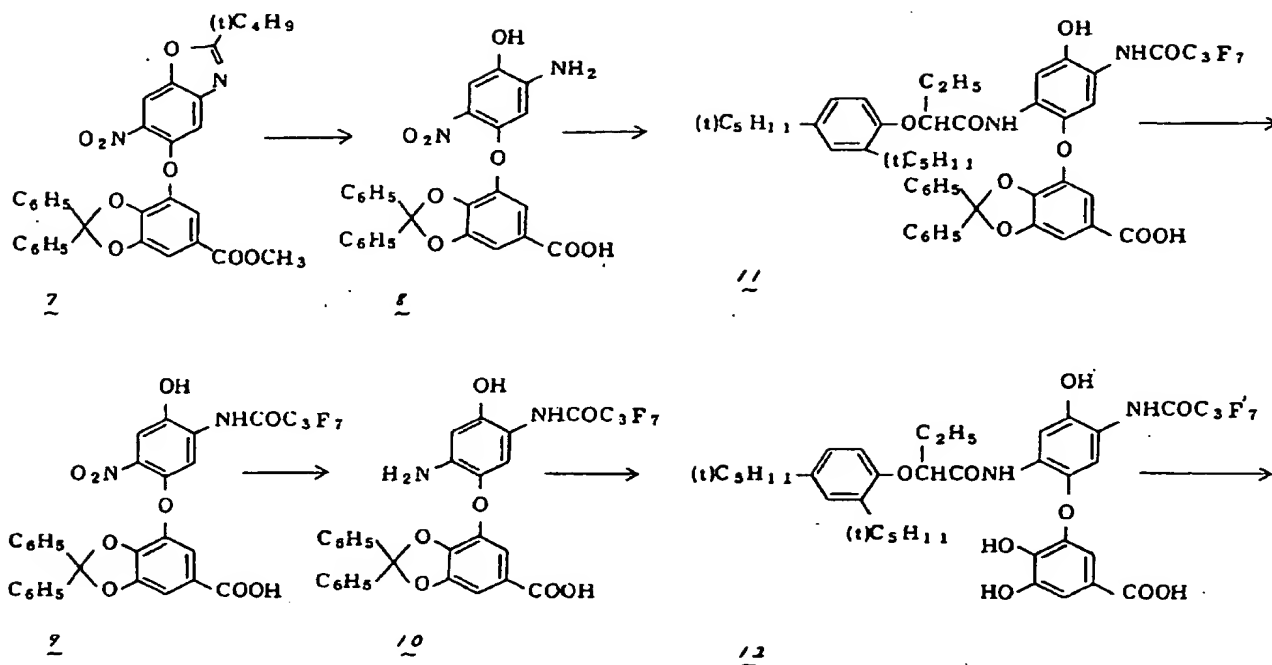
## 段階⑥：例示化合物(1)の合成

5-メルカプトフェニルテトラゾールの8.3gおよび塩化スルフィル6.4gをジクロロメタン中、5℃で1時間反応させた。これを減圧で濃縮した。残渣にジクロロメタン10mlを加えこれを、前段階で得た化合物6の3.6gをアセトニトリル200mlに溶解した溶液に室温で滴下した。室温で2時間反応させた後60℃に加熱し1時間反応させた。室温に冷却し酢酸エチル500mlを加え分液ロートにて中性になるまで水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより目的の例示化合物(1)を28.5g得た。



## 合成例2 例示化合物(2)の合成

下記の合成ルートにより合成した。



## 段階①：中間化合物 8 の合成

7 (特開昭59- 号に記載の方法により合成した)の53.8gをエタノール300mlと水100mlの混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの31.4gを加え6時間加熱還流した。室温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エタール500mlを加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去した。残渣(46.2g)を全量次工程

に用いた。

## 段階②：中間化合物 9 の合成

段階①で得た化合物 8 の46.2gを酢酸エタール500mlに溶解した。室温で無水ヘプタフルオロブタン酸の47.3gを滴下した。40分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去し残渣にクロロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去し母液を濃縮することにより化合物 9 の52.5gを得た。これを全量次工程に用いた。

## 段階③：中間化合物 10 の合成

前記で得た化合物 9 の52.5g、還元鉄53g、塩化アンモニウム3g、酸3mlをイソプロパノール250mlと水40mlの混合溶媒に加え1時間加熱還流した。熱いうちにろ過し母液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶をろ別することにより45.2gの化合物 10 を得た。

## 段階④：中間化合物 11 の合成

化合物 10 の 4.5.2g をアセトニトリル 50 ml に加え加熱還流下 2- (2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ) プタノイルクロリドの 2.5.3g を滴下した。30 分間還流下反応させた後室温にまで冷却し酢酸エチル 500 ml を加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルと *n*-ヘキサンより再結晶し 11 の 5.6.7g を得た。

#### 段階⑤：中間化合物 12 の合成

前記で得た化合物 11 の 50.0g を酢酸 500 ml、塩酸 (35%) 100 ml の混合溶液に加え、10 分間加熱還流した。室温にまで冷却後、反応生成物を酢酸エチル 500 ml で抽出し、水洗浄した。油層を分離し、減圧下、溶媒を留去した。残渣をエチルエーテルと *n*-ヘキサンより再結晶し化合物 12、40.6g を得た。

#### 段階⑥：例示化合物(2)の合成

5-メルカプトフェニルテトラゾールの 2.4g および塩化スルフル 1.9g をジクロロメタン中、5°C で 1 時間反応させた。これを減圧で

濃縮した。残渣にジクロロメタン 100 ml を加えこれを、前段階で得た化合物 12 の 10g をアセトニトリル 50 ml とジメチルホルムアミド 50 ml の混合溶媒に溶解した溶液に室温で滴下した。室温で 2 時間反応させた後 60°C に加熱し 1 時間反応させた。室温に冷却し酢酸エチル 500 ml を加え分液ロートにて中性になるまで水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより目的の例示化合物(2)を 7.3g 得た。

本発明を用いるハロゲン化銀写真感光材料は支持体上に一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する単色カラー写真感光材料でもよく、支持体上に少なくとも 2 つの異なる分光感度を有する多層カラー写真感光材料にも適用できる。

多層カラー写真材料は、通常、支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カ

プラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

本発明を用いて作られた写真感光材料の同一もしくは他の写真乳剤層または非感光性層には前記の一般式 (I) で表わされる化合物と共に、カラーカプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬 (例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など) との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を用いてもよい。

本発明を用いるハロゲン化銀多層カラー写真感光材料には、通常イエロー、マゼンタ、およびシアン色形成性カプラーを用いるが、三色すべてにわたつて本発明のカプラーを用いることもできるし、必要に応じて、本発明のカプラーの一部を、従来知られているカラーカプラーに置き換えることもできる。

有用なカラーカプラーはシアン、マゼンタおよびイエロー発色のカプラーであり、これらの典型

例には、ナフトールもしくはフェノール系化合物、ピラズロンもしくはピラズロアゾール系化合物および開鎖もしくは複素環のケトメチレン化合物がある。本発明で使用するこれらのシアン、マゼンタおよびイエローカプラーの具体例はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) / 7643 (1978 年 12 月) VII-D 項および同 / 8717 (1979 年 11 月) に引用された特許に記載されている。

感光材料に内蔵するカラーカプラーは、パラスト基を有するかまたはポリマー化されることにより耐拡散性であることが好ましい。カップリング活性位が水素原子の四当量カラーカプラーよりも離脱基で置換された二当量カラーカプラーの方が、塗布銀量が低減でき高感度を得られる。発色色素が適度の拡散性を有するようなカプラー、無呈色カプラーまたはカップリング反応に伴つて現像抑制剤を放出する DIR カプラーもしくは現像促進剤を放出するカプラーもまた使用できる。

本発明に使用できるイエローカプラーとしては、

オイルプロテクト型のアシルアセトアニリド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210号、同第2,875,057号および同第3,265,506号などに記載されている。二当量イエローカプラーとしては、米国特許第3,408,194号、同第3,447,928号、同第3,933,501号および同第4,022,620号などに記載された醜素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4,401,752号、同第4,326,024号、RD18053(1979年4月)、英国特許第1,425,020号、西独出願公開第2,219,917号、同第2,261,361号、同第2,329,587号および同第2,433,812号などに記載された醜素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。α-ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方α-ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度

濃度が得られる。

ピラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特許第3,369,879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類、リサーチ・デイスクロージャ-24220(1984年6月)に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・デイスクロージャ-24230(1984年6月)に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で欧州特許第1/9,741号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類は好ましく、欧州特許第1/9,860号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカプラーとしては、オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カプラー、好まし

く得られる。

本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリアルアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された醜素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリアルチオ基が特に好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カプラーは高い発色

くは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された醜素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カプラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号などに記載されている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカプラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメタ-位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、米国特許第2,772,162号、同第3,758,308号、同第4,126,396号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号および特願昭58-42671号などに記載された2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラーおよび米国特許第3,446,622号、同

第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号および同第4, 427, 767号などに記載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ3-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラーなどである。

マゼンタおよびシアンカプラーから生成する色素が有する短波長域の不要吸収を補正するために、撮影用のカラー感材にはカラードカプラーを併用することが好ましい。米国特許第4, 163, 670号および特公昭57-39413号などに記載のイエロー着色マゼンタカプラーまたは米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号および英国特許第1, 146, 368号などに記載のマゼンタ着色シアンカプラーなどが典型例として挙げられる。

発色色素が適度に拡散性を有するカプラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカプラーは、米国特許第4, 366, 237号および英国特許第2, 125, 570号にマゼンタカプラーの具体例が、また欧州特許第96,

570号および西独出願公開第3, 234, 533号にはイエロー、マゼンタもしくはシアンカプラーの具体例が記載されている。

色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号および同第4, 080, 211号に記載されている。ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、英国特許第2, 102, 173号および米国特許第4, 367, 282号に記載されている。

これらのカプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応性の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。DIRカプラー以外に現像にともなつて現

像抑制剤を放出する化合物を感光材料中に含んでもよい。

上記の各種のカプラーは、感光材料に必要とされる特性を満たすために、写真膜の同一層に二種類以上を併用することもできるし、また同一の化合物を異なつた二層以上に導入することもできる。

本発明のカプラーおよび併用できるカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2, 322, 027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（例え

ばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・グアイス(Arthur Weiss)著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン(The Macromolecular Chemistry of Gelatin)、(アカデミック・プレス Academic Press)、1964年発行)に記載がある。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層にはハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀及び塩化銀のいずれを用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は1モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀である。特に好ましいのは2モル%から12モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は粒子直径、立方体粒子の場合は稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表わす。)は特に問わない

6年)、グイー・エル・ツェリクマン(V. L. Zelickman)、他著、"メーカー・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン(Making and Coating Photographic Emulsion)"(ザ・フォーカル・プレス(The Focal Press)社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

が3μ以下が好ましい。

粒子サイズは狭くても広くてもいずれでもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などのような交代的な結晶体を持つもの、或いはこれらの結晶形の複合形でもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成つてもよい。

また粒子の直径がその厚みの5倍以上の超平板のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めるような乳剤を使用してもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表面とが異なる相をもつていてもよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子であつてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、ビー・グラフキデ(P. Glafkides)著、"シミエ・エ・フィジーク・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)"(ポール・モンテル(Paul Montel)社刊、1964

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えば、エツチ・フィーザー(H. Fieser)編、"ディー・グルントラゲンダー・フォトグラフィッシェン・プロツェッセ・ミット・シルバー・ハロゲニデン(Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber Halogeniden)"(アカデミッシェ・フェルラークスゲゼルシャフト(Akademische Verlagsgesellschaft)社刊、1968)、第675頁〜734頁に記載の方法を用いることができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応しうる硫黄を含む化合物(例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類)を用いる硫

増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほかPt, Ir, Pdなどの周期律表Ⅷ族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特にノーフエニルチーメルカプトテト

ラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリントリオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良（例えば、現像促進、硬調化、増感）等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエー

テル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、ノーピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸法安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、アルコキシアルキルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン、ステレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタクリレート、ステレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマー

を用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシヤニン色素、複合シアニン色素、複合メロシヤニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシヤニン色素、および複合メロシヤニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチア

ゾール核、ベンゾセレンゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、ユーチオオキサゾリジイン-2,4-ジオン核、チアゾリジイン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビフル酸核などの5-6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノステル化合物(たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの)、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物

(たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩(クロムミョウバン、酢酸クロムなど)、アルデヒド類、(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノールなど)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸、ムコフエノキシクロル酸など)、などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明を用いて作られた感光材料において、親

水性コロイド層に、染料や紫外線吸収剤などが含有される場合に、それらは、カチオン性ポリマーなどによつて媒染されてもよい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ヒドロキノロン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば米国特許3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの)、プタジエン化合物(例えば米国特許4,045,229号に記載のもの)、あるいは、ベンズオキサゾール化合物(例えば米国特許3,7

00,455号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー(例えばローナフトール系のシアン色素形成カブラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、ヒドロキノロン誘導体、没食子酸誘導体、p-アールコキシフェノール類、p-オキシフェノール誘導体及び

ビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる写真乳剤から成る層の写真処理には、例えばリサーチディスクロージャ-176号第28-30頁に記載されているような公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類(例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど)を用いることがで

る。この他、エフ・エー・メイソン(F. A. Mason)著、"フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー(Photographic Processing Chemistry)"(フォーカル・プレス(Focal Press)刊、1966年)、第226頁~229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

きる。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリド

の如き補助現像薬、粘性付与剤、ポリカルボン酸系キレート剤、酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。

例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(II)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液

においても有用である。

定着液としては一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果の知られている有機硫黄化合物を使用することができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

ここで、定着工程または漂白定着工程の後には、水洗、安定化などの処理工程を行なうことが一般的に行なわれているが、水洗工程だけを行なつたり逆に実質的な水洗工程を設けず安定化処理工程だけを行なう(特開昭57-85433号公報)などの簡便な処理方法を用いることもできる。

水洗工程に用いられる水洗水には、必要に応じて公知の添加剤を含有させることができる。例えば、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸等のキレート剤、各種バクテリアや藻の増殖を防止する殺菌剤・防ばい剤、マグネシウム塩、アルミニウム塩等の硬膜剤、乾燥負荷、ムラを防止するための界面活性剤などを用いることができ



る。または、エル・イー・ウエスト(L. E. West)、"ウォーター・クオリティ・クライテリア(Water Quality Criteria)" フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Phot. Sci. and Eng.)、Vol. 9 No. 6 page 344~359(1965)等に記載の化合物を用いることもできる。

また、水洗工程は、必要により2槽以上の槽を用いて行なつてもよく、多段向流水洗(例えば2~9段)として水洗水を節減してもよい。

安定化工程に用いる安定液としては、色素画像を安定化させる処理液が用いられる。例えば、pH 3~6の緩衝能を有する液、アルデヒド(例えばホルマリン)を含有した液などを用いることができる。安定液には、必要に応じて蛍光増白剤、チレート剤、殺菌剤、防ばい剤、硬膜剤、界面活性剤などを用いることができる。

また、安定化工程は、必要により2槽以上の槽を用いて行なつてもよく、多段向流安定化(例えば2~9段)として安定液を節減し、更に、水洗

工程を省略することもできる。

#### (実施例)

以下に、実施例をもつて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例-1

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料試料を作製した。

#### 第1層；ヘレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

#### 第2層；中間層

2,5-ジージ-1-オクチルハイドロキノンの乳  
化分散物を含むゼラチン層

#### 第3層；第1赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀；5モル%) . . . .

銀塗布量 1.6g/m<sup>2</sup>

増感色素I . . . . 銀/モルに対して

4.5 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素II . . . . 銀/モルに対して

#### 第6層；第1緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀；6モル%) . . . .

銀塗布量 1.8g/m<sup>2</sup>

増感色素III . . . . 銀/モルに対して

5 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素IV . . . . 銀/モルに対して

3 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラーEX-4 . 銀/モルに対して

0.05モル

カブラーEX-5 . 銀/モルに対して

0.008モル

カブラーEX-9 . 銀/モルに対して

0.0015モル

#### 第7層；第2緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀；8モル%) . . . .

銀塗布量 1.3g/m<sup>2</sup>

増感色素III . . . . 銀/モルに対して

3 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素IV . . . . 銀/モルに対して

1.2 × 10<sup>-4</sup>モル

1.5 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラーEX-1 . 銀/モルに対して

0.03モル

カブラーEX-3 . 銀/モルに対して

0.005モル

#### 第4層；第2赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀；10モル%) . . . .

銀塗布量 1.4g/m<sup>2</sup>

増感色素I . . . . 銀/モルに対して

3 × 10<sup>-4</sup>モル

増感色素II . . . . 銀/モルに対して

1 × 10<sup>-4</sup>モル

カブラーEX-1 . 銀/モルに対して

0.002モル

カブラーEX-2 . 銀/モルに対して

0.02モル

カブラーEX-3 . 銀/モルに対して

0.0016モル

#### 第5層；中間層

第2層と同じ

カブラー F X-7・銀ノモルに対して

0.017モル

カブラー E X-6・銀ノモルに対して

0.003モル

第8層；イエローフィルタ層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンノの乳化分散物とを含むゼラチン層

第9層；第1青感乳剤層

沃臭化銀乳剤（沃化銀；6モル%）・・・

銀塗布量 0.7g/m<sup>2</sup>

カブラー E X-8・銀ノモルに対して

0.25モル

カブラー E X-9・銀ノモルに対して

0.015モル

第10層；第2青感乳剤層

沃臭化銀（沃化銀；6モル%）・・・

銀塗布量 0.6g/m<sup>2</sup>

カブラー E X-8・銀ノモルに対して

0.06モル

第11層；第1保護層

沃臭化銀（沃化銀ノモル%、平均粒径0.07μ）・・・銀塗布量 0.5g/m<sup>2</sup>

紫外線吸収剤UV-1の乳化分散物を含むゼラチン層

第12層；第2保護層

ポリメチルメタクリレート粒子（直径約1.5μ）を含むゼラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を試料10/とした。

試料102~109の作製

試料10/の低感緑感性乳剤層のカブラー E X-9を表1のように変化させた以外試料10/と同様にして作製した。

試料101~109の試料を白光でウエッジ露光をし、後述の処理をしたところほぼ同等の感度、階調のものが得られた。これらの試料の緑感層の鮮鋭度を慣用のMTF値を用いて評価した。

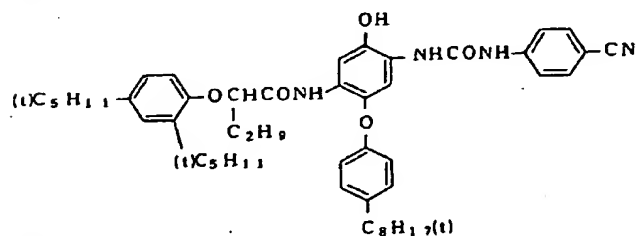
使用した化合物の構造式は以下の通りである。

試料を作るのに用いた化合物

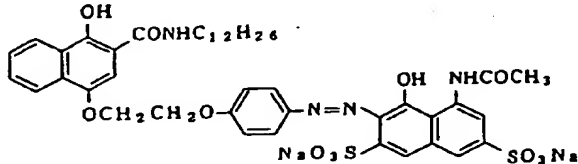
カブラー E X-1



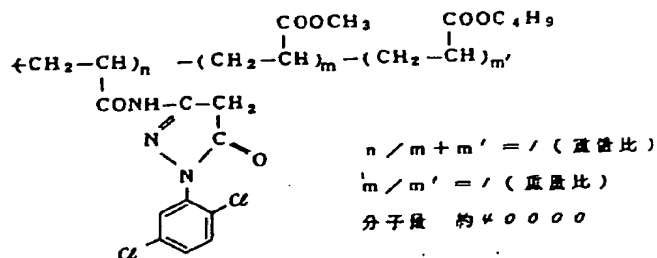
EX-2



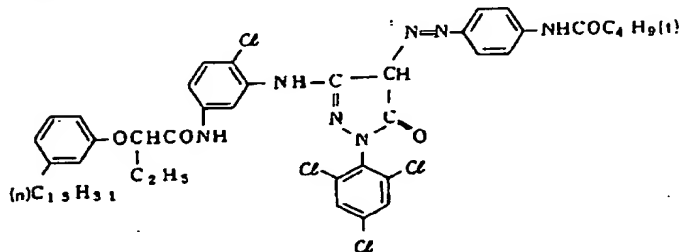
EX-3



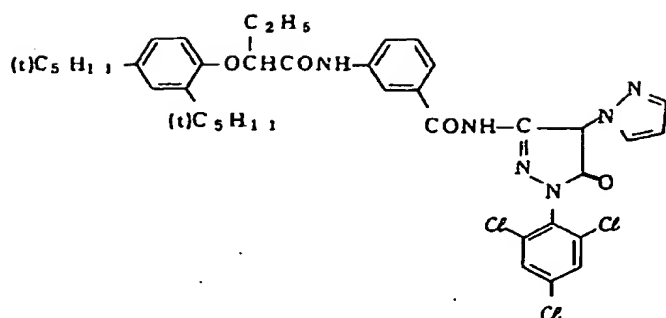
EX-4



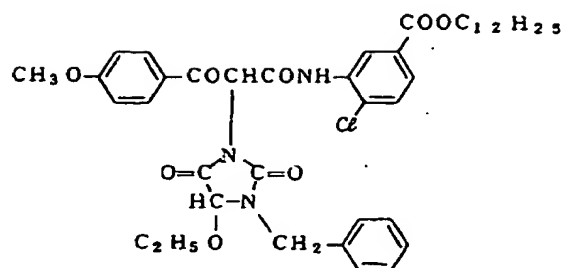
EX-5



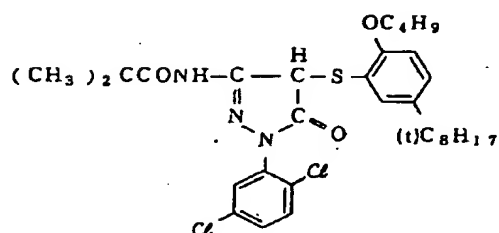
EX-6



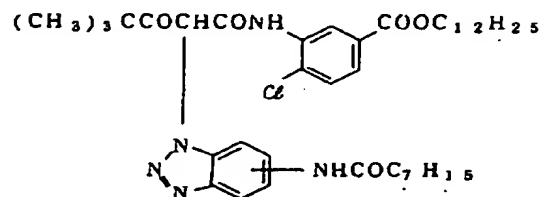
EX-8



EX-7

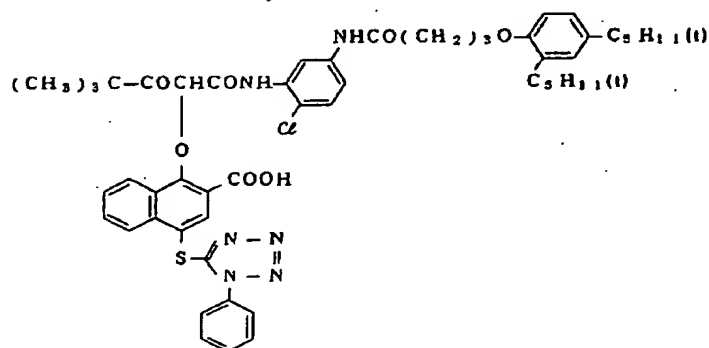


EX-9 (従来のDIRカプラー)

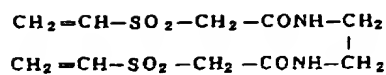


ここに(t)C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>は、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-  
を表す。

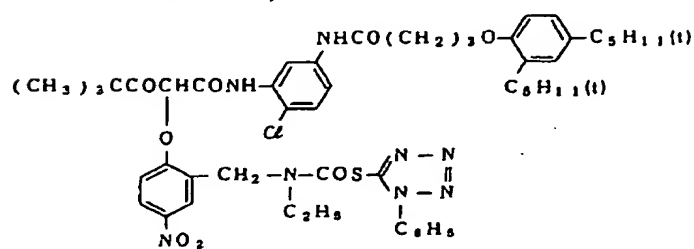
EX-10 (米国特許第4,438,193号に記載  
のカプラー)



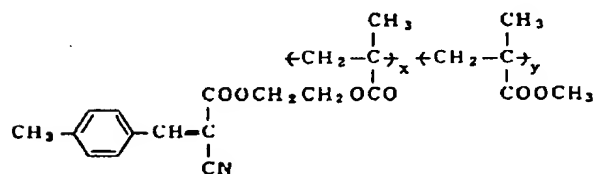
H-1



EX-11 (米国特許第4,248,982号に記載  
のカプラー)

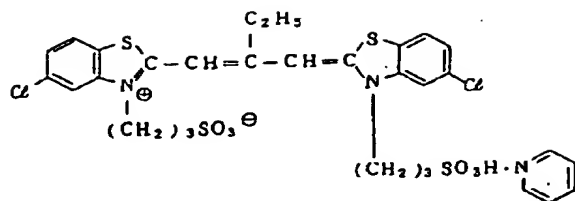


UV-1

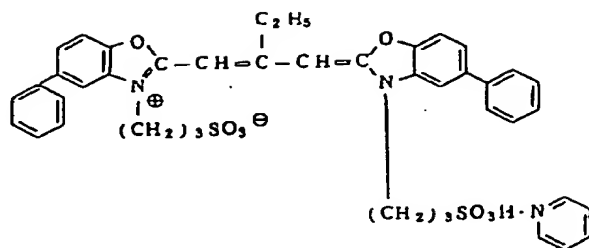


x/y=7/3 (重量比)

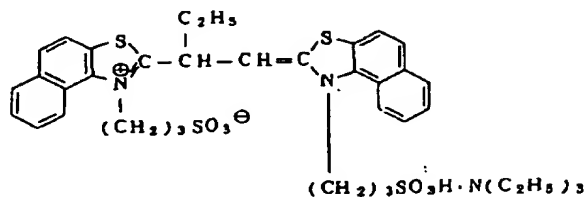
増感色素Ⅰ



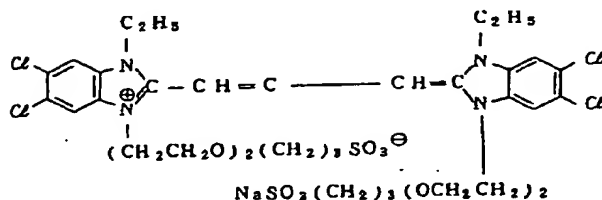
増感色素Ⅱ



増感色素Ⅲ



増感色素Ⅳ



下記の処理工程に従つて35℃で現像処理を行なつた。

カラー現像	2分45秒
漂白	6分30秒
水洗	2分10秒
定着	4分30秒
水洗	3分15秒
安定	1分05秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りであつた。

## カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,	
1-ジホスホン酸	2.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸カリウム	30.0g
臭化カリウム	1.4g
沃化カリウム	1.3g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-β-ヒ	

## ドロキシエチルアミノ)-2

1-メチルアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて	1.0g
pH	10.0

## 漂白液

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸二ナト	
リウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
硝酸アンモニウム	10.0g
水を加えて	1.0g
pH	6.0

## 定着液

エチレンジアミン四酢酸二ナト	
リウム塩	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
チオ硫酸アンモニウム水溶液	
(70%)	175.0ml
重亜硫酸ナトリウム	4.6g

水を加えて 1.0 g

pH 6.6

#### 安定液

ホルマリン(40%) 2.0 ml

ポリオキシエチレン-D-モノ

ノニルフェニルエーテル

(平均重合度 $\approx 10$ ) 0.3 g

水を加えて 1.0 g

得られた試料について1 mm 当り $\mu$ 本および $\mu$ 本の緑感層のMTF値を測定した。結果を表-1に示す。

表 1

試料名	試験 カプラー	添加料	$\mu$ 本/mm のMTF値	$\mu$ 本/mm のMTF値
101(比較例)	EX-9	1.0	1.13	0.43
102(比較例)	EX-10	2.0	1.17	0.47
103(比較例)	EX-11	1.5	1.17	0.46
104(本発明)	(3)	1.5	1.23	0.48
105(本発明)	(4)	2.0	1.23	0.49
106(本発明)	(5)	3.0	1.25	0.50
107(本発明)	(9)	3.0	1.26	0.51
108(本発明)	(10)	2.0	1.24	0.50
109(本発明)	(25)	2.0	1.24	0.51

\* 第1緑感層のカプラーEX-9の代りに添加する化合物を意味する。

\*\* EX-9の添加量のモル数を1としたときのモル比で表示する。

表-1より、MTF値が通常のDIRカプラー

を使用したものより、本願のカプラーを使用したものの方が著しく高いことがわかる。

#### 実施例-2

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料試料を作製した。

第1層；バレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層；中間層

2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳分化分散物を含むゼラチン層

第3層；赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀；7モル%)

銀塗布量 2.0 g/m<sup>2</sup>

増感色素I・・・銀1モルに対して

4.5 X 10<sup>-4</sup> モル

増感色素II・・・銀1モルに対して

1.5 X 10<sup>-4</sup> モル

カプラーEX-1・・・銀1モルに対して

0.04 モル

カプラーEX-3・・・銀1モルに対して

0.003 モル

カプラーEX-9・・・銀1モルに対して

0.004 モル

トリクレジルフオスフェート 0.5 g/m<sup>2</sup>

ジブチルフタレート 0.2 g/m<sup>2</sup>

第4層；第1保護層

沃臭化銀(沃化銀1モル%, 平均粒径0.07  $\mu$ )  
・・・銀塗布量 0.5 g/m<sup>2</sup>

紫外線吸収剤UV-1の乳分化分散物を含むゼラチン層

第5層；第2保護層

ポリメチルメタアクリレート粒子(直径約1.5  $\mu$ )を含むゼラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を20/とした。

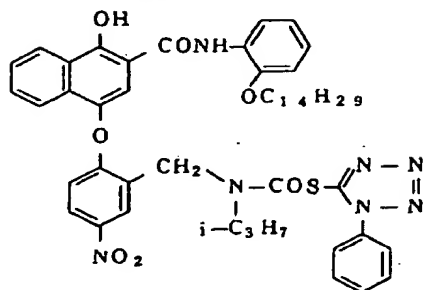
試料202~210の作製

試料20/で用いたEX-9の代りに用いるカプラーを表-2のように変化した以外試料20/

と同様にして作製した。

試料を作るのに用いた化合物

EX-12(米国特許第4,248,962号に  
記載の化合物)



EX-12および本発明のカプラーを除く他の化合物は実施-1と同じものを使用した。

試料201~210を白色光でクエツジ露光をし、実施例-1と同じ処理をしたところほぼ同等の感度階調が得られた。これらの試料について1mm当り4本および40本のMTF値を測定した。それらの結果を表-2に示す。

表-2より、MTF値が通常のDIRカプラーを使用したものより本願のカプラーを使用したものの方が著しく高いことがわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

表 2

試 料 名	試験 カプラー	添加量	4本/mm のMTF値	40本/mm のMTF値
201(比較例)	EX-9	1.0	1.15	0.57
202(比較例)	EX-10	2.0	1.18	0.61
203(比較例)	EX-12	1.5	1.17	0.60
204(本発明)	(1)	1.5	1.25	0.73
205(本発明)	(2)	1.5	1.27	0.72
206(本発明)	(6)	1.5	1.25	0.72
207(本発明)	(8)	2.0	1.27	0.71
208(本発明)	(12)	2.0	1.28	0.70
209(本発明)	(13)	1.5	1.25	0.73
210(本発明)	(14)	1.0	1.23	0.70

・第3層のカプラーEX-9の代りに添加する化合物を意味する。

・EX-9の添加量のモル数を1としたときのモル比で表示する。

## 手続補正書

昭和60年10月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和60年特願第72378号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
審査

中  
明  
記



# 手続補正書

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下配の通り補正する。

1) 第33頁17行目の後に

「一般式(ⅠA)、(ⅠB)、(ⅡA)、(ⅡB)、(ⅢA)、および(ⅢB)で表わされる化合物のうち、最も好ましいのは一般式(ⅠA)で表わされるものである。」

を挿入する。

2) 第36頁5行目の

「選択」の後に  
「」

を挿入する。

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のように補正する。

(1) 第4頁20行目の

「ハロゲン化銀カラー写真感光材料」の後に  
「によつて達成された。」

を挿入する。

(2) 第8頁3行目の

「(Ⅰ)」を  
「(ⅠA)、(ⅠB)、(ⅡA)、(ⅡB)、(ⅢA)、および(ⅢB)」

と補正する。

(3) 第20頁5行目の

「アシルアミノ基」の前に  
「スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、スルフアモイル基、」

を挿入する。

特許庁長官 殿

昭和61年4月2日

1. 事件の表示 昭和60年特願第72378号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

(4) 第20頁8行目の

「R7」を  
「R57」

と補正する。

(5) 第21頁2行目の

「R5」を  
「R55」

と補正する。

(6) 第22頁6行目の

「炭素数1」を  
「炭素数2」

と補正する。

(7) 第22頁7行目の

「1~22」を  
「2~22」

と補正する。

(8) 第23頁8行目の

「炭素数1」を  
「炭素数2」

と補正する。

(9) 第23頁9行目の  
「1~22」を  
「2~22」  
と補正する。

00 第24頁20行目の  
「クレイド基」の前に  
「N-アリアル」  
を挿入する。

01 第27頁1行目の  
「-NRCO-」を  
「-NR'CO-」  
と補正する。

02 第27頁18行目の  
「R<sub>1</sub>~R<sub>11</sub>」を  
「R<sub>61</sub>~R<sub>61</sub>」  
と補正する。

03 第49頁2行目の  
「特開昭59-」を  
「特開昭61-5071」  
と補正する。

と補正する。

09 第102頁3行目の  
「高いことがわかる。」を  
「高く、鮮鋭度にすぐれていることがわか  
る。」  
と補正する。

04 第54頁下から8行目の  
「特願昭59-」を  
「特開昭61-5071」  
と補正する。

05 第63頁18行目の  
「特願昭58-42671号」を  
「特開昭59-66956号」  
と補正する。

06 第69頁2行目の  
「粒子サイズ」を  
「粒子サイズ分布」  
と補正する。

07 第75頁19行目の  
「ベンズオキサドール核」を  
「ベンズオキサゾール核」  
と補正する。

08 第98頁2行目の  
「高いことがわかる。」を  
「高く、鮮鋭度にすぐれていることがわか  
る。」

## 手続補正書

昭和61年4月7日

特許庁長官 殿

送

1. 事件の表示 昭和60年特願第72378号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称(520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 寛



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
登 録





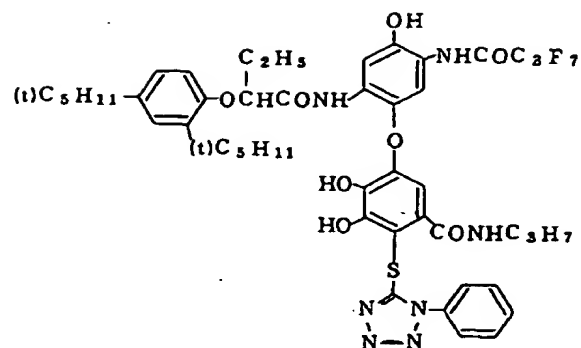
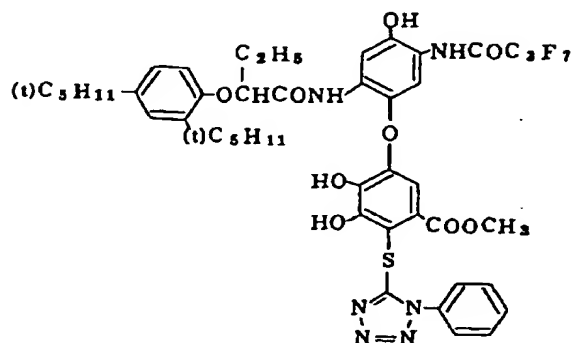
4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄 (32)

5. 補正の内容

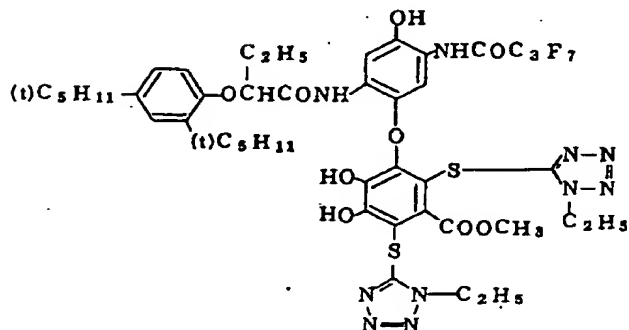
明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以、  
下のように補正する。

第43頁の化合物(30)の後に、以下の記載  
を挿入する。

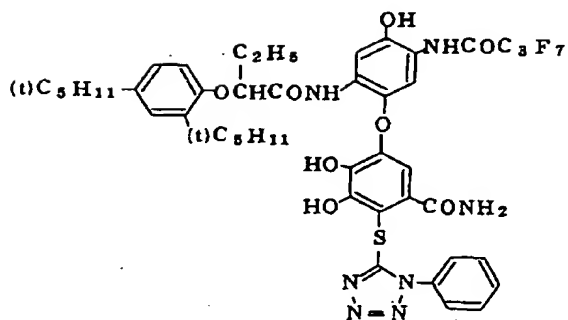
[(31)]



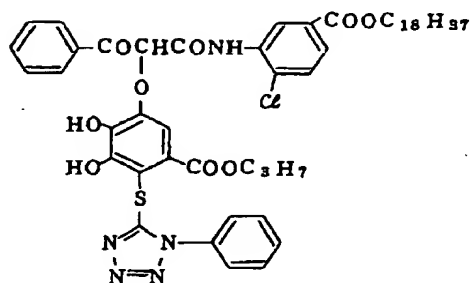
(33)



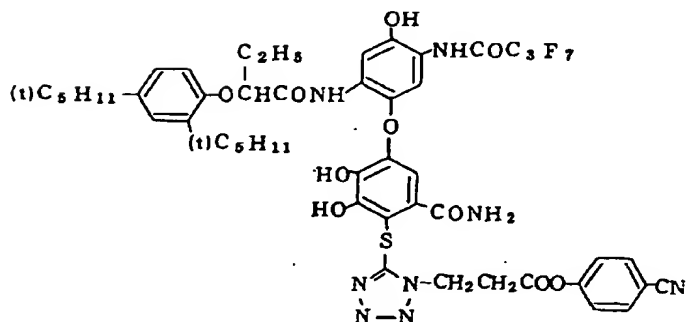
(34)



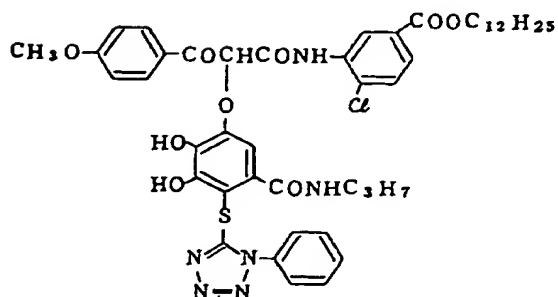
(36)



(35)



(37)

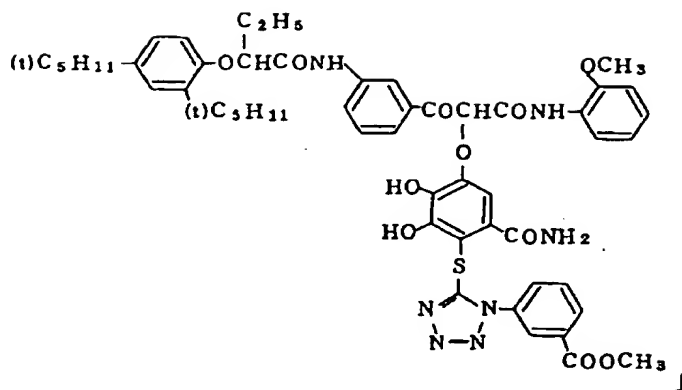


## 手続補正書

区

昭和61年5月8日

(38)



特許庁長官 殿

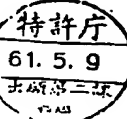
1. 事件の表示 昭和60年特願第72378号
2. 発明の名称 ヘロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 名 称(520)富士写真フイルム株式会社  
 代表者 大 西 寛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537方式  
表 査

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のよう補正する。

- 1) 第33頁19行目の

「置換基を有する場合も含まれる。」

の後に

「 現像抑制剤の具体例としては例えば米国特許第4,477,563号、同4,500,634号、同4,157,916号、または同4,500,633号などに記載のある現像抑制剤が挙げられる。」

を挿入する。

- 2) 第36頁5行目の

「無呈色生成物の選択、R<sub>1</sub>、」を

「無呈色生成物の選択)、R<sub>1</sub>、」

と補正する。